

US - 9777 (PCT)  
D7

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-114096

(43)Date of publication of application : 02.05.1997

(51)Int.Cl.

G03F 7/038  
G03F 7/027  
G03F 7/027  
G03F 7/027  
G03F 7/075  
G03F 7/085  
H05K 3/18  
H05K 3/28

(21)Application number : 07-266575

(71)Applicant : TOYO INK MFG CO LTD

(22)Date of filing : 16.10.1995

(72)Inventor : KODAMA YUKIO  
SHIYOUAMI SHIGEO  
KUBOTA HIROYUKI

## (54) SOLDERING RESIST COMPOSITION

## (57)Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a soldering resist compsn. excellent in adhesion to copper, durability and plating resistance by incorporating a resin curable with active energy beams and a silane compd. having an imidazole group.

SOLUTION: A resin (A) curable with active energy beams and a silane compd. (B) having an imidazole group are contained. When a UV-curing resin having no carboxyl group in each molecule is used as the resin A, a UV-curing soldering resist which is cured with UV is obtd. When a UV-curing resin having a carboxyl group in each molecule is used, a photo soldering resist is obtd. Only a necessary part of this resist is cured with UV and then the uncured unnecessary part is removed by development with an aq. developer. A product obtd. by partially adding a compd. having one epoxy group and one or more ethylenically unsatd. groups to the carboxylic acid of an unsatd. monocarboxylic acid polymer, etc., is suitable for use as the resin A.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of extinction of right]



(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-114096

(43) 公開日 平成9年(1997)5月2日

| (51)Int.Cl. <sup>8</sup>             | 識別記号  | 庁内整理番号 | FI      | 技術表示箇所 |       |
|--------------------------------------|-------|--------|---------|--------|-------|
| G 0 3 F                              | 7/038 | 5 0 5  | G 0 3 F | 7/038  | 5 0 5 |
|                                      | 7/027 | 5 1 1  |         | 7/027  | 5 1 1 |
|                                      |       | 5 1 3  |         |        | 5 1 3 |
|                                      |       | 5 1 5  |         |        | 5 1 5 |
|                                      | 7/075 | 5 0 1  |         | 7/075  | 5 0 1 |
| 審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁) 最終頁に続く |       |        |         |        |       |

(21) 出願番号 特願平7-266575

(22) 出願日 平成7年(1995)10月16日

(71) 出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72) 発明者 兒玉 幸生

東京都中央区京橋二丁目3番13号東洋イン  
キ製造株式会社内

(72) 発明者 正阿弥 重雄

東京都中央区京橋二丁目3番13号東洋イン  
キ製造株式会社内

(72) 発明者 久保田 裕之

東京都中央区京橋二丁目3番13号東洋イン  
キ製造株式会社内

(54) 【発明の名称】 ソルダレジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】銅に対する密着性、耐久性および耐メッキ性に優れたソルダレジスト組成物の提供。

【解決手段】(A) 活性エネルギー線硬化性樹脂および  
(B) イミダゾール基を有するシラン化合物を含むこと  
を特徴とするソルダレジスト組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) 活性エネルギー線硬化性樹脂および(B) イミダゾール基を有するシラン化合物を含むことを特徴とするソルダーレジスト組成物。

【請求項2】(A) が分子内にカルボキシル基を有する紫外線硬化性樹脂を含み、水系現像液で現像することを特徴とする請求項1記載のソルダーレジスト組成物。

【請求項3】(A) が、下記(A1)～(A7)から選ばれる1種以上の活性エネルギー線硬化性樹脂を含むことを特徴とする請求項1または2記載のソルダーレジスト組成物。

(A1) 不飽和モノカルボン酸の重合体もしくは他のエチレン不飽和化合物との共重合体のカルボン酸に部分的に、1個のエポキシ基と1個以上のエチレン不飽和基とを有する化合物を付加させた生成物。

(A2) 不飽和モノカルボン酸、不飽和多塩基酸またはその無水物の重合体もしくは他のエチレン不飽和化合物との共重合体のエチレン不飽和基を有する一価アルコールによる全または部分エステル化物。

(A3) エポキシ化合物と不飽和モノカルボン酸とを反応させてなるエステル化物。

(A4) (A3) と多塩基酸無水物との反応生成物。

(A5) (A3) と、ジイソシアネート類とエチレン不飽和基を有する一価アルコールとの反応生成物とを反応させてなる反応生成物。

(A6) ジアリルフタレートプレポリマーまたはジアリルイソフタレートプレポリマー。

(A7) ポリオールプレポリマー、ジイソシアネート類およびエチレン不飽和基を有する一価アルコールを反応させてなる、末端に(メタ)アクリロイル基を有する化合物。

【請求項4】更に、(C) 1個以上のエポキシ基を有する化合物を含むことを特徴とする請求項1ないし3いずれか1項に記載のソルダーレジスト組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プリント配線板製造工程等に於て好適に用いられるソルダーレジスト組成物に関する。詳しくは、紫外線等の活性エネルギー線の照射により、優れた耐熱性、耐薬品性、耐水性、耐湿性、耐溶剤性、耐メッキ性及び電気絶縁性を発現するソルダーレジスト組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ソルダーレジストは、プリント配線板製造において、ソルダーリング工程で半田が不必要な部分に付着するのを防ぐ保護膜として、また永久絶縁マスクとして必要不可欠な材料である。近年ではメッキ工程でメッキが不必要な部分に付着するのを防ぐ目的にも使用される。従来、ソルダーレジストとしては、熱硬化型、紫外線硬化型、アルカリ現像型フォトソルダーレジスト等

が挙げられる。一般的に紫外線硬化型、アルカリ現像型フォトソルダーレジストは、熱硬化型のソルダーレジストと較べると、性能的に劣っていた。特に密着性、耐薬品性、耐水性、耐湿性、耐溶剤性、耐メッキ性及び電気絶縁性等に差が見られていた。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、銅に対する密着性、耐久性および耐メッキ性に優れたソルダーレジスト組成物の提供を目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A) 活性エネルギー線硬化性樹脂および(B) イミダゾール基を有するシラン化合物を含むことを特徴とするソルダーレジスト組成物を提供する。

## 【0005】

【発明の実施の形態】本発明において、(A) 活性エネルギー線硬化性樹脂とは、紫外線、電子線、X線等の活性エネルギー線を照射された部分の不飽和二重結合が付加反応することによって不溶の三次元架橋物となるものである。活性エネルギー線の中では、紫外線が最も好適に用いられる。(A) は、ソルダーレジスト組成物中 5～99.99 重量%の範囲で用いられる。

【0006】(A) として、分子内にカルボキシル基を有さない紫外線硬化性樹脂を用いると、紫外線により硬化を行うタイプの紫外線硬化型ソルダーレジストとなり、分子内にカルボキシル基を有する紫外線硬化性樹脂を用いると、必要な部分のみ紫外線硬化を行い、その後硬化させていない不必要な部分を水系現像液で現像するタイプのフォトソルダーレジストとなる。

【0007】(A) としては、特に限定はないが、下記(A1)～(A7)から選ばれる1種以上の活性エネルギー線硬化性樹脂が好適に用いられる。

(A1) 不飽和モノカルボン酸の重合体もしくは他のエチレン不飽和化合物との共重合体のカルボン酸に部分的に、1個のエポキシ基と1個以上のエチレン不飽和基とを有する化合物を付加させた生成物。

(A2) 不飽和モノカルボン酸、不飽和多塩基酸またはその無水物の重合体もしくは他のエチレン不飽和化合物との共重合体のエチレン不飽和基を有する一価アルコールによる全または部分エステル化物。

(A3) エポキシ化合物と不飽和モノカルボン酸とを反応させてなるエステル化物。

(A4) (A3) と多塩基酸無水物との反応生成物。

(A5) (A3) と、ジイソシアネート類とエチレン不飽和基を有する一価アルコールとの反応生成物とを反応させてなる反応生成物。

(A6) ジアリルフタレートプレポリマーまたはジアリルイソフタレートプレポリマー。

(A7) ポリオールプレポリマー、ジイソシアネート類およびエチレン不飽和基を有する一価アルコールを反応

させてなる、末端に(メタ)アクリロイル基を有する化合物。

【0008】(A1)は、不飽和モノカルボン酸の重合体もしくは共重合体のカルボン酸に部分的に、1個のエポキシ基と1個以上のエチレン不飽和基とを有する化合物を付加させることによって得られる。不飽和モノカルボン酸としては、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、 $\beta$ -スチリルアクリル酸、 $\beta$ -フルフリルアクリル酸、桂皮酸、 $\alpha$ -シアノ桂皮酸等が挙げられるが、これらに限定されない。また、これらは単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0009】1個のエポキシ基と1個以上のエチレン不飽和基とを有する化合物としては、グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル、 $\alpha$ -エチルグリシジル(メタ)アクリレート、クロトニルグリシジルエーテル、クロトン酸グリシジル、イソクロトン酸グリシジル、イタコン酸モノアルキルエステルモノグリシジルエステル、フマル酸モノアルキルエステルモノグリシジルエステル、マレイン酸モノアルキルエステルモノグリシジルエステル等が挙げられる。

【0010】(A2)は、不飽和モノカルボン酸、不飽和多塩基酸またはその無水物の重合体もしくは共重合体を、エチレン不飽和基を有する一価アルコールで全または部分エステル化することによって得られる。不飽和モノカルボン酸としては、(A1)で挙げたものと同様のものが用いられる。不飽和多塩基酸またはその無水物としては、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸等が挙げられる。エチレン不飽和基を有する一価アルコールとしては、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、グリセリンジアクリレート、トリメチロールプロパジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレートおよびトリス(ヒドロキシエチル)イソシアネートのジアクリレート、および上記アクリレートに対応するメタクリレート等が挙げられる。

【0011】上記(A1)、(A2)の前駆体は、不飽和モノカルボン酸、不飽和多塩基酸またはその無水物と、アクリル系モノマー、ビニル系モノマー等の他のエチレン不飽和化合物との共重合体でもよい。アクリル系モノマーとしては、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシアリルエステル、アクリルアミド、アルキル化アクリルアミド、アルキル化アクリルアミド、アクリロニトリル等が挙げられるが、これらに限定されない。ビニル系モノマーとしては、エチレン、プロピレン、 $n$ -ブテン、イソブテン、ブタジエン、 $\alpha$ -オレフィン、塩化ビニル、イソプレン、クロロプレン、スチレン、 $\alpha$ -アルキルスチレン、環置換スチレン、アルキルビニルエーテル、酢酸ビニル、アリルアルコール等が挙げられるが、これらに限定

されない。また、これらのモノマーは単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0012】(A3)は、エポキシ化合物と不飽和モノカルボン酸とを反応させ、全部または一部をエステル化することによって得られる。エポキシ化合物としては、クレゾールノボラック型、フェノールノボラック型、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、ビスフェノールS型、トリスフェノールメタンエポキシ、ハイドロキノンジグリシジルエーテル、トリスフェノールメタンホルムアルデヒド重縮合物のエポキシ化物、脂肪族系エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ロジンエポキシ化物、トリグリシジルイソシアヌレート等が挙げられる。また、不飽和モノカルボン酸としては、(A1)で挙げたものと同様のものが用いられる。

【0013】(A3)の具体例としては、日本化薬(株)製「カヤラッド R-011」、「同 R-130」、「同 R-205」、「同 R-131」、「同 R-146」、「同 EX-2320」、「同 R-2179」、昭和高分子(株)製「リボキシ SP-1506」、「同 SP-1507」、「同 SP-1509」、「同 SP-1563」、「同 SP-2500」、「同 SP-4010」、「同 SP-4060」、「同 SP-5003」、「同 SP-5004」、「同 SP-9000」、荒川化学工業(株)製「ビームセット 101」、「同 102」等が挙げられる。

【0014】(A4)は、(A3)の二級水酸基に多塩基酸無水物を反応させることによって得られる。多塩基酸無水物としては、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸等の二塩基性酸無水物、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物等の芳香族性多価カルボン酸無水物が挙げられる。(A4)の具体例としては、日本化薬(株)製「カヤラッド R-5215」、「同 R-5192」、「同 TCR-1025」、「同 TCR-1041」、「同 TCR-1091」、「同 TCR-1094」、昭和高分子(株)製「リボキシ SP-2600」、「同 SP-6000」等が挙げられる。

【0015】(A5)は、(A3)の二級水酸基に、ジイソシアネート類とエチレン不飽和基を有する一価アルコールとの反応生成物を反応させることによって得られる。ジイソシアネート類としては、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、トルイレンジイソシアネートおよびリンジイソシアネート等が挙げられる。エチレン不飽和基を有する一価アルコールとしては、(A2)で挙げたものと同様のものが用いられる。

【0016】(A6)の具体例としては、ダイソー(株)製「ダイソーダップ」、「ダイソーイソダップ」等が挙げられる。(A7)は、ポリオールプレポリマ

一、ジイソシアネート類およびエチレン不飽和基を有する一価アルコールを反応させることによって得られる。ポリオールプレポリマーとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等が挙げられる。ジイソシアネート類としては、(A5)で挙げたものと同様のものが、エチレン不飽和基を有する一価アルコールとしては、(A2)で挙げたものと同様のものが用いられる。

【0017】(A7)の具体例としては、日本化薬(株)製「カヤラッド UX-011」、「同 UX-2201」、「同 UX-2301」、「同 UX-3204」、「同 UX-3301」、「同 UX-4101」、「同 UX-6101」、「同 UX-7101」、荒川化学工業(株)製「ビームセット 502」、「同 505」、「同 575」、サートマー社製「サートマー CN953」、「同 CN954」、「同 CN955」、「同 CN970」、「同 CN971」、「同 CN972」、東亜合成化学工業(株)製「アロニックス M-1100」、「同 M-1200」、「同 M-1210」、「同 M-1310」等が挙げられる。

【0018】(A)としては、上記(A1)～(A7)の他に、エポキシ化合物と不飽和フェノール化合物とを反応させてなるエーテル化合物、該エーテル化合物の二級水酸基に多塩基酸無水物を反応させてなる生成物、該エーテル化合物の二級水酸基にジイソシアネート類とエチレン不飽和基を有する一価アルコールとの反応生成物を反応させてなる生成物を用いることもできる。エポキシ化合物としては、(A3)で挙げたものと同様のものが用いられる。不飽和フェノール化合物としては、4'-ヒドロキシカルコン、2'-ヒドロキシカルコンおよび4,4'-ジヒドロキシカルコン等が挙げられる。多塩基酸無水物としては、(A4)で挙げたものと同様のものが用いられる。また、ジイソシアネート類とエチレン不飽和基を有する一価アルコールとの反応生成物としては、(A5)で挙げたものと同様のものが用いられる。これらの活性エネルギー線硬化性樹脂は、1種類を単独で用いても、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0019】本発明において、(B)イミダゾール基を有するシラン化合物は、基材と皮膜との密着性を向上させるために必要なものであり、ソルダーレジスト組成物中0.001～10重量%の範囲で用いられる。イミダゾール基を有するシラン化合物とは、一分子中に第1官能基としてイミダゾール基を、第2官能基としてアルコキシシリル基、クロロシリル基、アセトキシシリル基から選ばれる1種類以上を共に有する化合物であり、イミダゾール環が飽和炭化水素基、不飽和炭化水素基等の置換基を有していてもよい。

【0020】(B)の具体例としては、イミダゾール、2-アルキルイミダゾール、2,4-ジアルキルイミダゾール、4-ビニルイミダゾール等と3-グリシドキシプロピルシラン化合物との反応物、2-エチル-4-メチルイミダゾプロピルシラン、およびこれらの塩、分子内縮合物、分

子間縮合物等が挙げられるが、これらに限定されない。これらは1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0021】(B)の作用は、第1官能基であるイミダゾール基が基材である金属表面の活性水酸基と反応し、さらに第2官能基であるシリル基が(A)成分の水酸基、重合性不飽和基、カルボキシシル基等と反応するために、金属基材と皮膜との密着性を向上させることである。したがって、本発明のソルダーレジスト組成物は、耐溶剤性、耐薬品性、耐水溶性フラックス性、耐煮沸性、耐メッキ性、耐湿性等が良好で、特に耐無電解金メッキ性に優れた特性を有する。これは、イミダゾール環がキレート効果により基材である金属表面に対して非常に強い結合力を持っており、水、酸、アルカリ、有機溶剤等が侵入してきたり高温にさらされたりしても容易に切れることがないためであると思われる。

【0022】本発明のソルダーレジスト組成物をチップオンボード、マルチチップモジュール等の高耐熱性を要求される用途に使用する場合には、上記(A)および(B)成分の他にさらに、(C)エポキシ基を1個以上有する化合物を用いることが好ましい。(C)としては、(A3)の原料として挙げたエポキシ化合物と同様のものを用いることができる。(C)は、ソルダーレジスト組成物中0～50重量%の範囲で用いることができる。

【0023】本発明のソルダーレジスト組成物には、上記(A)、(B)および(C)成分の他に、物性の向上、作業性の向上、貯蔵安定性の向上等の目的で、必要に応じて下記(D)～(H)の各成分を用いることができる。

(D)光重合開始剤および(または)光重合促進剤。

(E)潜在性熱硬化剤、常温で固体の熱硬化剤、熱硬化促進剤から選ばれる1種または2種以上。

(F)エポキシ基を有さないエチレン不飽和化合物。

(G)有機溶剤、水から選ばれる1種または2種以上。

(H)その他の添加剤。

【0024】(D)光重合開始剤および(または)光重合促進剤は、光重合のために使用する活性エネルギー線が紫外線である場合必要なものであり、ソルダーレジスト組成物中0～20重量%の範囲で用いることができる。光重合開始剤としては、ベンゾフェノン、メチルベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸、ベンゾイルエチルエーテル、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノープロパン-1-オン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2,4-ジエチルチオキサントン等があり、光重合促進剤としては、p-ジメチル安息香酸イソアミル、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、ジメチルエタノールアミン等が挙げられる。

【0025】(E)潜在性熱硬化剤、常温で固体の熱硬化剤、熱硬化促進剤から選ばれる1種または2種以上を

用いる場合には、従来公知のもの、例えば、「新エポキシ樹脂」(昭見堂刊、昭和60年5月)第164~263頁および第356~405頁記載のもの、「架橋剤ハンドブック」(大成社刊、昭和56年10月)第606~655頁記載のもの等のうち、貯蔵安定性の良好なものが選択される。

(E)は、フォトソルダーレジスト組成物中0~10重量%の範囲で用いることができる。潜在性熱硬化剤としては、三フッ化ホウ素-アミンコンプレックス、ジシアンジアミド(DICY)およびその誘導体、有機酸ヒドラジド、ジアミノマレオニトリル(DAMN)とその誘導体、メラミンとその誘導体、グアナミンとその誘導体、アミンイミド(AI)、ポリアミンの塩等がある。

【0026】常温で固体の熱硬化剤としては、メタフェニレンジアミン(MP-DA)、ジアミノジフェニルメタン(DDM)、ジアミノジフェニルスルホン(DDS)、チバガイギー社製「ハードナー HT972」等の芳香族アミン類、無水フタル酸、無水トリメリット酸、エチレングリコールビス(アンヒドロトリメリテート)、グリセロールトリス(アンヒドロトリメリテート)、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物等の芳香族酸無水物、無水マレイン酸、無水コハク酸、テトラヒドロ無水フタル酸等の環状脂肪酸無水物等がある。熱硬化促進剤としてはアセチルアセトナートZn、アセチルアセトナートCr等のアセチルアセトンの金属塩、エナミン、オクチル酸錫、第4級ホスホニウム塩、トリフェニルホスフィン、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7およびその2-エチルヘキサノ酸塩およびフェノール塩、イミダゾール、イミダゾリウム塩、トリエタノールアミンボレート等が挙げられる。

【0027】(F)エポキシ基を有さないエチレン性不飽和化合物は、物性、紫外線露光感度、現像性をより向上させるために、作業性を低下させない範囲、すなわちソルダーレジスト組成物中0~60重量%の範囲で用いることができる。このようなエチレン不飽和化合物としては、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、スチレン、 $\alpha$ -アルキルスチレン、オリゴエステル(メタ)モノアクリレート、(メタ)アクリル酸等の(メタ)アクリレート類、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコール(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-1-(メタ)アクリロキシ-3-(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート、ジアリルフタレート類等や、これらの混合物を用いることができる。

【0028】(G)有機溶剤、水から選ばれる1種または2種以上は、本発明のソルダーレジスト組成物の各成分を溶解もしくは分散させ、また粘度調整の目的で、ソルダーレジスト組成物中0~70重量%の範囲で用いられる。(G)は各成分の溶解性、分散性、沸点、人体への影響等を考慮して適宜選択される。

【0029】(H)その他の添加剤は、本発明のソルダーレジスト組成物の性能を阻害しない範囲、すなわちソルダーレジスト組成物中0~70重量%の範囲で、必要に応じて用いることができる。その他の添加剤としては、塗布状態を確認し易くするための染料、流動性を調整するためのチクソトロップ剤、粘度を調整した現像を容易にするための体質顔料、暗反応を防止し貯蔵安定性を向上させるための重合禁止剤、密着性向上剤、酸化防止剤、消泡剤、熱重合開始剤等が挙げられるが、これらに限定されない。染料としては、フタロシアニングリーン、チタン白等が、チクソトロップ剤としては、微粉シリカ等が挙げられる。体質顔料としては、シリカ、タルク、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、天然マイカ、合成マイカ、水酸化アルミニウム、沈降性炭酸バリウム、沈降性硫酸バリウム、チタン酸バリウム等が挙げられる。重合禁止剤としてはハイドロキノン、フェノチアジン等が、消泡剤としてはシリコン系、炭化水素系、アクリル系、金属石鹸系等が挙げられる。

【0030】上記(A)、(B)および必要に応じて(C)~(H)が混合され、必要に応じて三本ロール、ボールミル、サンドミル等の混練手段、あるいはスーパーミキサー、プラネタリーミキサー等の攪拌手段により混練または混合され、本発明のソルダーレジスト組成物が得られる。得られたソルダーレジスト組成物は、銅回路の形成されたプリント配線板上におおむね2~100  $\mu$ mの塗膜厚で塗工される。塗工の手段としては、現在スクリーン印刷法による全面印刷が一般に多く用いられているが、請求項3のソルダーレジストについては、これを含めて均一に塗工できる塗工手段であればどのような手段を用いてもよい。例えば、スプレーコーター、ホットメルトコーター、バーコータ、アプリケーション、ブレードコータ、ナイフコータ、エアナイフコータ、カーテンフローコータ、ロールコータ、グラビアコータ、オフセット印刷、ディップコート、刷毛塗り、その他通常の方法はすべて使用できる。

【0031】本発明のソルダーレジスト組成物が紫外線硬化型ソルダーレジストである場合は、シルクスクリーン印刷で塗工後、紫外線による硬化を行う。紫外線の露光量はおおむね200~2000  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 程度が望ましい。この際、熱工程を併用すると、さらに諸物性の向上が見られる。

【0032】本発明のソルダーレジスト組成物が水系現像液で現像するタイプのフォトソルダーレジストである場合は、塗工後、必要に応じて熱風炉あるいは遠赤外線

炉等でプリベーク、すなわち仮乾燥が行なわれ、表面をタックフリーの状態にする。プリベークの温度はおおむね50～120℃程度が好ましい。次に、半田メッキされる部分だけが活性エネルギー線を通さないようにしたネガマスクを用いて活性エネルギー線による露光が行なわれる。ネガマスクとしては活性エネルギー線が紫外線の場合にはネガフィルムが、電子線の場合には金属性マスクが、X線の場合には鉛性マスクがそれぞれ使用されるが、簡便なネガフィルムを使用できるためプリント配線板製造では活性エネルギー線として紫外線が多く用いられる。紫外線の照射量はおおむね10～1000 mJ/cm<sup>2</sup>である。

【0033】露光後、水系現像液により、スプレー、浸漬等の手段で現像が行なわれ、未露光部分が溶解、膨潤、剥離等の作用で除去される。水系現像液としては、炭酸ナトリウム水溶液等のアルカリ水溶液、酢酸水溶液等の酸水溶液、水道水等が用いられる。次に、熱風炉または遠赤外線炉等で加熱、およびあるいは紫外線照射することにより、ポストキュアを行う。

【0034】

【実施例】以下に、実施例をもって本発明をさらに詳細に説明するが、これらは本発明の権利範囲を何ら制限するものではない。なお、実施例中の部は重量部を、%は重量%を表わすものとする。

【0035】〔合成例1〕メタクリル酸メチル 110.3部(66.7mol%)、アクリル酸 39.7部(33.3mol%)をセロソルブアセテート 205部中で過酸化ベンゾイル 3.0部を重合開始剤として窒素気流下で反応させ、固形分41.5%、重量平均分子量37,000の活性エネルギー線硬化性樹脂前駆体を得た。十分冷却した後、重合禁止剤としてハイドロキノン 0.31部、触媒としてトリエチルアミン 0.5部、アクリル酸成分に対して 0.6当量(32.2部)のグリシジルメタクリレートを加え、100℃で8時間付加反応を行った。反応中、乾燥空気を吹き込み続けた。固形分37.3%、酸価 98mgKOH/gの活性エネルギー線硬化性樹脂(A1)に相当の有機溶剤溶液(a1)を得た。

【0036】〔合成例2〕スチレン/無水マレイン酸共重合体(出光石油化学(株)製「アドマスト1000」) 369.9部、セロソルブアセテート 226.6部、トリエチルアミン 4.2部、ハイドロキノン 0.7部をフラスコに仕込み、90℃に昇温し、無水マレイン酸残基に対して0.55当量(108.4部)の2-ヒドロキシエチルアクリレート(ア7)を30分かけて滴下し、その後6時間反応させた。反応中、空気を吹き込み続けた。固形分54.0%、酸価110mgKOH/gの活性エネルギー線硬化性樹脂(A2)に相当の有機溶剤溶液(a2)を得た。

【0037】〔合成例3〕エポキシ当量 218のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂1090部をフラスコに入れ、90～100℃で加熱溶解して攪拌し、アクリル酸 396部とハイドロキノン 0.6部とベンジルジメチルアミン 7.0部を加えた。次に、混合物を 110～115℃に昇温し、12時間攪拌反応させ、反応装置から取り出して室温まで冷却し、酸価が4.5mgKOH/gのノボラック型エポキシ化合物のアクリル酸によるエステル化物(エポキシアクリレート)を得た。得られたエステル化物 450部とセロソルブアセテート 125部とテトラメチルベンゼン主体の石油系溶剤(出光石油化学(株)製「イプゾール#150」) 125部をフラスコに入れ、70～80℃に加熱し溶解した。次に、フタル酸無水物を 120部混合して95～100℃に昇温し、8時間攪拌反応させ、反応装置から取り出して室温まで冷却し、固形分65%、酸価85mgKOH/gのノボラック型の酸変性エポキシアクリレート(A4)に相当の有機溶剤溶液(a4)を得た。

【0038】〔合成例4〕トリレンジイソシアネート 87部とカルビトールアセテート 50部とイプゾール#150 50部をフラスコに入れ、25℃に加熱攪拌した。次に、2-ヒドロキシエチルアクリレート 65部とセロソルブアセテート 50部とテトラメチルベンゼン主体の石油系溶剤(出光石油化学(株)製「イプゾール#150」) 50部とフェノチアジン 0.05部、ジブチルチンジラウレート 0.2部の混合物を、35℃を越えないように調節しながら、2時間かけて滴下した。次に、50℃に昇温して4時間攪拌反応させ、末端アクリロイル基の半ウレタン化合物を得た。次に、アクリル酸を 250部に、反応時間を7時間にした以外は合成例3と同様にして反応させた酸価 0.5mgKOH/gのエステル化物 250部を混合し、80℃に昇温して6時間攪拌反応させ、反応装置から取り出して室温まで冷却し、固形分73%のノボラック型エポキシ化合物のアクリル酸による部分エステル化物のウレタンアクリレート付加物(A7)に相当の有機溶剤溶液(a7)を得た。

【0039】〔実施例1〕下記に示す処方(F)および(H4)以外の成分を予備混合してから三本ロールミルで十分に混練した。これに(F)および(H4)を加え、小型プラネタリーミキサーで混合してフォトソルダーレジスト組成物を調製した。

- |                                    |      |
|------------------------------------|------|
| (A) 活性エネルギー線硬化性樹脂の有機溶剤溶液(a1)       | 500部 |
| (B) イミダゾール基を有するシラン化合物              | 7部   |
| α-[(3-(トリメトキシシリル)プロポキシ)メチル]-イミダゾール |      |
| -1-エタノール(株)ジャパンエナジー製「IS-1000」)     |      |
| (D1) 光重合開始剤 2,4-ジエチルチオキサントン        | 52部  |
| (D2) 光重合促進剤 p-ジメチルアミノ安息香酸エチル       | 5部   |
| (F) エチレン不飽和化合物 トリメチロールプロパントリアクリレート |      |



|                              |      |
|------------------------------|------|
| (新中村化学(株)製「NKエステルA-TMPT」)    | 155部 |
| (H1) 色材 銅フタロシアニングリーン         | 5部   |
| (東洋インキ製造(株)製「リオノールグリーン 2YS」) |      |
| (H2) チクソトロップ剤 微粉シリカ          | 40部  |
| (日本シリカ工業(株)製「ニップシールN-300A」)  |      |
| (H3) 体質顔料 タルク(富士タルク(株)製)     | 120部 |
| (H4) 消泡剤 シリコーン系              | 16部  |
| (東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)製)       |      |

【0040】得られたフォトソルダーレジスト組成物を下記2種類の基材に施し試験体1、2を作製した。

基材1(試験体1用): テスト用プリント配線板(FR-4、最小回路幅 0.1mm(ピン間4本))

基材2(試験体2用): IPCテストパターン(FR-4)

塗工は 100メッシュテトロン製スクリーン版を使用し、スクリーン印刷法で全面に行った。プリベークは熱風炉で80℃、30分行った。露光は、マスクとして銀塩フィルムを密着し、露光機はオーク(株)製「HMW680GW」(7kwメタルハライドランプ2灯使用)を使用し、露光強度 35mW/cm<sup>2</sup>(波長 365nmにおける)、露光量200mJ/cm<sup>2</sup>で行った。現像は、1%炭酸ナトリウム水溶液で液温30℃、スプレー圧 3kg/cm<sup>2</sup>にて60秒間行った後、シャワー水洗を30秒間行った。ポストキュアはコンベア式紫外線照射装置にて照射量1500mJ/cm<sup>2</sup>の条件で行った。

【0041】得られた試験体を用い、下記の3種類の物性試験を行った。

#### 試験I. 耐水溶性フラックス試験

試験体1の全面に、高活性の水溶性フラックス(アルファメタルズ(株)製「K-183」)を塗布し、3分間縦置きで放置して余分のフラックスを除去した後、130℃で1分間プレヒートし、260℃の溶融半田槽に20秒間浸漬した。1分間放冷後水洗し、水滴をきれいに拭き取った。処理後、外観観察とともに最小回路幅の箇所でもセロテープピールを行なった。評価基準を以下に示す。

5 — 外観上の白化、セロテープピールでの剥離共に無し

4 — 外観上の白化無し、セロテープピールで小径スルーホール部の一部が剥離

3 — 外観上の白化小、セロテープピールで細線部またはエッジ部で剥離有り(20%以下)

2 — 外観上の白化大、セロテープピールで細線部またはエッジ部で剥離有り(20%以上)

1 — 外観上の白化大、細線部および太線部の全体的な剥離

【0042】試験II. 無電解金メッキ試験試験体1を脱脂、ソフトエッチ、酸浸漬、アクチベーションの順で前

処理を行なった後、無電解ニッケルメッキ液(メルテックス(株)製「メルプレート NI-865M」)に85℃で15分間浸漬した。取り出し後、さらに酸浸漬し、無電解金メッキ液(メルテックス(株)製「オウロレクトロレスUP」)に85℃で10分間浸漬した。処理後、セロテープピールを行った。評価基準を以下に示す。

5 — 全く剥離無し

4 — 微少な剥離有り(おおむね5%以下)

3 — 部分的な剥離有り(おおむね20%以下)

2 — 広範囲の剥離有り(おおむね20%以上)

1 — 全面的な剥離

#### 【0043】試験III. 耐湿負荷試験

試験体2の串型電極Dパターンの両極に導線を結線し、プレッシャークッカー試験機に入れた。プレッシャークッカー試験機の条件を温度 121℃、圧力2atm、湿度98%に設定して運転した。各条件が設定値に達した後、定電圧電源を用いて電極間に 30Vの直流電圧を印可して、96時間放置した。取り出し後、光学顕微鏡による表面状態の観察およびDパターン上でセロテープピールを行った。

#### 表面状態の評価基準

5 — 陽極、陰極共に変化無し

4 — 陽極の黒変有り

3 — 陽極の黒変有り、部分的なエレクトロマイグレーション有り

2 — 陽極の黒変有り、全体的なエレクトロマイグレーション有り

1 — 陽極の黒変有り、全体的な著しいエレクトロマイグレーション有り

#### セロテープピールの評価基準

試験IIにおけるセロテープピールの評価基準と同じ。

【0044】〔実施例2〕下記に示す処方のフォトソルダーレジスト組成物を調製した。(A)、(D1)、(D2)、(E)、(H1)、(H2)、(H3)を予備混合してから三本ロールミルで十分に混練した。(C)は(G)にあらかじめ溶解しておき、

(B)、(F)、(H4)とともに前記混練物と小型プラネタリーミキサーで混合した。

|  |      |
|--|------|
| (A) 活性エネルギー線硬化性樹脂の有機溶剤液(a1)              | 500部 |
| (B) イミダゾール基を有するシラン化合物                    | 7部   |
| 4-ビニル- $\alpha$ -[3-(トリメトキシシリル)プロポキシ]メチル |      |
| -イミダゾール-1-エタノール                          |      |
| (C) エポキシ化合物 クレゾールノボラック型エポキシ              | 120部 |

|                              |                     |      |
|------------------------------|---------------------|------|
| (大日本インキ化学(株)製「エビクロン N-695」)  |                     |      |
| (D1) 光重合開始剤                  | 2,4-ジエチルチオキサントン     | 52部  |
| (D2) 光重合促進剤                  | p-ジメチルアミノ安息香酸エチル    | 5部   |
| (E) 潜在性熱硬化剤                  | ジシアンジアミド            | 5部   |
| (F) エチレン不飽和化合物               | トリメチロールプロパントリアクリレート |      |
| (新中村化学(株)製「NKエステルA-TMPT」)    |                     |      |
| (G) 溶剤                       | セロソルブアセテート          | 100部 |
| (H1) 色材                      | 銅フタロシアニンググリーン       | 5部   |
| (東洋インキ製造(株)製「リオノールグリーン 2YS」) |                     |      |
| (H2) チクソトロップ剤                | 微粉シリカ               | 40部  |
| (日本シリカ工業(株)製「ニップシールN-300A」)  |                     |      |
| (H3) 体質顔料                    | タルク(富士タルク(株)製)      | 120部 |
| (H4) 消泡剤                     | シリコーン系              | 16部  |
| (東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)製)       |                     |      |

得られたフォトソルダーレジスト組成物を、ポストキュアを熱風炉で 130°C、30分の条件で行った以外は実施例1と同様に処理し、評価を行った。

【0045】〔実施例3〕(A) 活性エネルギー線硬化性樹脂の有機溶剤液(a1)を(a2)に代え、(B) イミダゾール基を有するシラン化合物を2-エチル-4-メチル- $\alpha$ -[[3-(トリメトキシシリル)プロポキシ]メチル]-イミダゾール-1-エタノール((株)ジャパンエナジー製「EM-1000」)に変えた以外は、実施例1と同様にしてフォトソルダーレジスト組成物を調製し、評価を行った。

【0046】〔実施例4〕(A) 活性エネルギー線硬化性樹脂の有機溶剤液(a1)を(a2)に代えた以外は、実施例2と同様にしてフォトソルダーレジスト組成物を調製し、評価を行った。

【0047】〔実施例5〕(A) 活性エネルギー線硬化性樹脂の有機溶剤液(a1)を(a4)に代え、(B) イミダゾール基を有するシラン化合物を $\alpha$ -[[3-(トリメトキシシ

リル)プロポキシ]メチル]-イミダゾール-1-エタノールに変えた以外は、実施例2と同様にしてフォトソルダーレジスト組成物を調製し、評価を行った。

【0048】〔実施例6〕(A) 活性エネルギー線硬化性樹脂の有機溶剤液(a1) 500部を(a4) 350部およびトリスフェノールメタン-ホルムアルデヒド重縮合物の酸変性エポキシアクリレート((A4)に相当)の有機溶剤溶液(日本化薬(株)製「カヤラッドTCR-1025」、固形分65%) 150部に代え、(B) イミダゾール基を有するシラン化合物を $\alpha$ -[[3-(トリメトキシシリル)プロポキシ]メチル]-イミダゾール-1-エタノールに変えた以外は、実施例2と同様にしてフォトソルダーレジスト組成物を調製し、評価を行った。

【0049】〔実施例7〕下記に示す処方(F)および(H4)以外の成分を予備混合してから三本ロールミルで十分に混練した。これに(F)および(H4)を加え、小型ブラネタリーミキサーで混合して紫外線硬化型ソルダーレジスト組成物を調製した。

|  |                     |
|--|---------------------|
| (A) エポキシアクリレート((A4)に相当)                            | 500部                |
| (日本化薬(株)製「カヤラッド R-011」)                            |                     |
| (B) イミダゾール基を有するシラン化合物                              | 7部                  |
| $\alpha$ -[[3-(トリメトキシシリル)プロポキシ]メチル]-イミダゾール-1-エタノール |                     |
| (D1) 光重合開始剤  | 2,4-ジエチルチオキサントン     |
| (D2) 光重合促進剤  | p-ジメチルアミノ安息香酸エチル    |
| (F) エチレン不飽和化合物                                     | トリメチロールプロパントリアクリレート |
| (新中村化学(株)製「NKエステルA-TMPT」)                          |                     |
| (H1) 色材  | 銅フタロシアニンググリーン       |
| (東洋インキ製造(株)製「リオノールグリーン 2YS」)                       |                     |
| (H2) チクソトロップ剤                                      | 微粉シリカ               |
| (日本シリカ工業(株)製「ニップシールN-300A」)                        |                     |
| (H3) 体質顔料  | タルク(富士タルク(株)製)      |
| (H4) 消泡剤   | シリコーン系              |
| (東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)製)                             |                     |

得られた紫外線硬化型ソルダーレジスト組成物を製版済みの100メッシュテロン製スクリーン版を使用し、ス

クリーン印刷法で実施例1と同様の2種類の基材に印刷した。これをコンベア式紫外線照射装置にて照射量1500

mJ/cm<sup>2</sup>の条件で硬化させ、試験体を作製した。その後は実施例1と同様に評価を行った。

【0050】〔実施例8〕(A)エポキシアクリレートに活性エネルギー線硬化性樹脂の有機溶剤液(a7)に、(B)イミダゾール基を有するシラン化合物を2-エチル-4-メチル- $\alpha$ -[3-(トリメトキシシリル)プロポキシ]メチル-イミダゾール-1-エタノールに代えた以外は、実施例7と同様にして紫外線硬化型ソルダーレジスト組成物を調製し、評価を行った。

【0051】〔実施例9〕(A)エポキシアクリレートにジアリルイソフタレートアプレポリマー(ダイソー(株)製「イソダップ」、(A8)に相当)に、(B)イミダゾール基を有するシラン化合物を2-エチル-4-メチル- $\alpha$ -[3-(トリメトキシシリル)プロポキシ]メチル-イミダゾール-1-エタノールに代えた以外は、実施例7と同様にして紫外線硬化型ソルダーレジスト組成物を調製し、評価を行った。

【0052】〔実施例10〕(A)エポキシアクリレートをウレタンアクリレート(日本化薬(株)製「カヤラッド UX-6101」、(A8)に相当)に、(B)イミダゾール基を有するシラン化合物を2-エチル-4-メチルイミダゾプロビルトリメトキシシラン(日本ユニカー(株)製

「AZ-6160」)に代えた以外は、実施例7と同様にして紫外線硬化型ソルダーレジスト組成物を調製し、評価を行った。

【0053】〔比較例1〕(B)成分を加えない以外は、実施例1と同様の処方、調製方法でフォトソルダーレジスト組成物を調製し、評価を行った。

【0054】〔比較例2〕(B)成分を加えない以外は、実施例4と同様の処方、調製方法でフォトソルダーレジスト組成物を調製し、評価を行った。

【0055】〔比較例3〕(B)成分を加えない以外は、実施例6と同様の処方、調製方法でフォトソルダーレジスト組成物を調製し、評価を行った。

【0056】〔比較例4〕(B)成分を加えない以外は、実施例7と同様の処方、調製方法で紫外線硬化型ソルダーレジスト組成物を調製し、評価を行った。

【0057】〔比較例5〕(B)成分を加えない以外は、実施例10と同様の処方、調製方法で紫外線硬化型ソルダーレジスト組成物を調製し、評価を行った。

【0058】実施例および比較例で得られたフォトソルダーレジスト組成物の評価結果を表1に示す。

【表1】

|        | 試験結果 |     |      |              | 対応する<br>実施例番号 |
|--------|------|-----|------|--------------|---------------|
|        | 試験Ⅰ  | 試験Ⅱ | 試験Ⅲ  |              |               |
|        |      |     | 表面状態 | セロテー<br>ブピール |               |
| 実施例 1  | 5    | 4   | 5    | 5            |               |
| 実施例 2  | 5    | 5   | 5    | 5            |               |
| 実施例 3  | 5    | 4   | 5    | 5            |               |
| 実施例 4  | 5    | 5   | 5    | 5            |               |
| 実施例 5  | 5    | 4   | 5    | 4            |               |
| 実施例 6  | 5    | 5   | 4    | 5            |               |
| 実施例 7  | 3    | 4   | 4    | 5            |               |
| 実施例 8  | 4    | 4   | 5    | 4            |               |
| 実施例 9  | 5    | 4   | 4    | 4            |               |
| 実施例 10 | 3    | 4   | 4    | 3            |               |
| 比較例 1  | 3    | 1   | 3    | 3            | 実施例 1         |
| 比較例 2  | 4    | 3   | 4    | 4            | 実施例 4         |
| 比較例 3  | 2    | 3   | 3    | 4            | 実施例 6         |
| 比較例 4  | 1    | 1   | 2    | 2            | 実施例 7         |
| 比較例 5  | 1    | 1   | 3    | 2            | 実施例 10        |

## 【0059】

【発明の効果】本発明により、従来のものに比べて、基材に対する密着性が飛躍的に向上しているため、耐薬品性、耐溶剤性、耐水性、耐湿性、耐アルカリ性等が著しく向上し優れた特性を示すフォトソルダーレジスト組成物が得られた。したがって、半田、金等の金属の電解メッキや化学メッキ、溶融半田メッキ工程等で密着性の低

下によるトラブルが発生することは無い。また、耐湿試験、煮沸試験、プレッシャークッカーテスト、耐湿負荷試験等の苛酷な耐久性試験でも全く問題は起こらない。さらに、活性の強い水溶性フラックスを用いての溶融半田メッキを行うことができる。その結果、プリント配線板の信頼性が大幅に向上し、産業機器用途、車載用途に使用可能となる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

G03F 7/085

H05K 3/18

3/28

識別記号

庁内整理番号

6921-4E

FI

G03F 7/085

H05K 3/18

3/28

技術表示箇所

D

D